

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06267939 A**

(43) Date of publication of application: **22.09.94**

(51) Int. Cl **H01L 21/316**

(21) Application number: **05052412**

(22) Date of filing: **12.03.93**

(30) Priority: **13.03.92 JP 04 55336**  
**16.06.92 JP 04156845**  
**05.10.92 JP 04266247**  
**09.12.92 JP 04329397**  
**14.01.93 JP 05 5147**

(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**

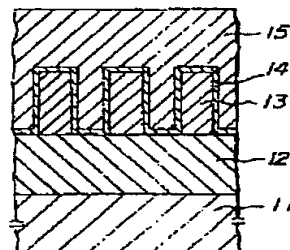
(72) Inventor: **SATO NOBUYOSHI**  
**NAKANO TADASHI**  
**OTA TOMOHIRO**  
**YAMAMOTO HIROSHI**

**(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To form an insulating film of the title semiconductor device having excellent film quality and padding property leaving no void at all.

**CONSTITUTION:** A BPSG film 12 is formed on the surface of a silicon wafer 11, metallic wirings 13 are formed on the BPSG film 12, and after the formation of plasma TEOS CVD film 14, the surface of underneath films are processed with an organic compound such as ethanol, methanol or water solution or organic solvent solution thereof. Next, an insulating film 15 is formed by CVD process using an organic silicon compound such as TEOS, TMOS etc. as a material gas e.g. atmospheric pressure ozone TEOS CVD process. Throguh these procedures, the insulating film 15 having excellent film quality and padding property leaving no void at all can be formed by processing the surface of the underneath films with organic compound.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 6 - 2 6 7 9 3 9

(43)公開日 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 9 月 2 2 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 21/316

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

X 7352-4M

U 7352-4M

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平 5 - 5 2 4 1 2  
(22)出願日 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 3 月 1 2 日  
(31)優先権主張番号 特願平 4 - 5 5 3 3 6  
(32)優先日 平 4 ( 1 9 9 2 ) 3 月 1 3 日  
(33)優先権主張国 日本 ( J P )  
(31)優先権主張番号 特願平 4 - 1 5 6 8 4 5  
(32)優先日 平 4 ( 1 9 9 2 ) 6 月 1 6 日  
(33)優先権主張国 日本 ( J P )  
(31)優先権主張番号 特願平 4 - 2 6 6 2 4 7  
(32)優先日 平 4 ( 1 9 9 2 ) 1 0 月 5 日  
(33)優先権主張国 日本 ( J P )

(71)出願人 0 0 0 0 0 1 2 5 8  
川崎製鉄株式会社  
兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 2  
8 号  
(72)発明者 佐藤 伸良  
千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内  
(72)発明者 中野 正  
千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内  
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外 5 名)

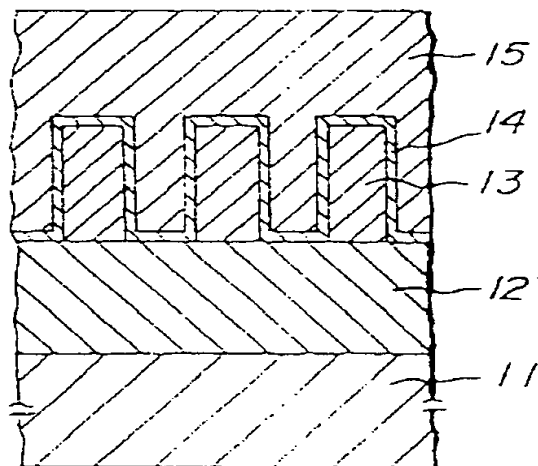
最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【目的】 半導体装置の絶縁膜として埋め込み性が良好であるとともにポイドを有しない優れた膜質のものを形成する。

【構成】 シリコンウエファ11の表面にRPSG膜12を形成し、その上にその上に金属配線13を形成し、さらにプラズマ-TEOS CVD 膜14を形成した後、エタノール、メタノールなどの有機化合物もしくはその水溶液またはその有機溶媒溶液で処理し、次にTEOS、TMOSなどの有機ケイ素化合物を原料ガスとする化学気相成長、例えば常圧オゾン-TEOS CVDにより絶縁膜15を形成する。このように下地表面を有機化合物により処理することにより埋め込み性が良く、ポイドが無く、良好な膜質の絶縁膜を形成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学気相成長によって半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、下地表面を有機化合物を含む処理流体で処理した後、絶縁膜を化学気相成長によって形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記絶縁膜を、有機シラン化合物を原料として用いる化学気相成長によって形成することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 前記有機シラン化合物を、TEOS, TMOS, OMCTS, HMDS, SOB, DADBS または SOP とすることを特徴とする請求項 2 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記処理流体の有機化合物を、OH 基、CO 基、COC 基、CN 基、NO<sub>2</sub> 基および NR (R=H またはアルキル基) の内の少なくとも 1 種の官能基を有する有機化合物または複素環式化合物とすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記 OH 基を有する有機化合物をエタノールまたはメタノールとすることを特徴とする請求項 4 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 前記絶縁膜を、酸素ガスを反応ガスとする熱化学気相成長によって形成した熱 CVD 酸化膜とすることを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記反応ガスにオゾンを加えるとともに前記シラン化合物を有機シランとし、前記絶縁膜をオゾン有機シラン CVD 膜として形成することを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記下地処理を行う以前に、下地絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記下地絶縁膜を、プラズマ有機シラン CVD で形成することを特徴とする請求項 8 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記下地処理を行う以前に、半導体基板あるいは絶縁膜の上に導電配線を形成し、この導電配線の表面を下地処理することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記下地処理を行う以前に、半導体基板あるいは絶縁膜の上に導電配線を形成し、さらにその上に下地絶縁膜を形成し、この下地絶縁膜の表面を下地処理することを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記下地絶縁膜を、有機シランを原料とするプラズマ CVD で形成することを特徴とする請求項 11 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記下地絶縁膜を、熱酸化膜または熱 CVD 膜で形成することを特徴とする請求項 11 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記下地処理流体を、前記有機化合物の水溶液または有機溶媒溶液とすることを特徴とする請

求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 15】 前記半導体基板の上にポリシリコン配線を形成し、その表面を下地処理した後、前記絶縁膜を形成し、さらに全面に異方性エッチングを行って電界効果トランジスタのゲートにサイドウォールを形成することを特徴とする請求項 12 記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10 【産業上の利用分野】 本発明は半導体装置の製造方法、特に半導体基体と第 1 層金属配線との間の 1 次絶縁膜、金属配線間の層間絶縁膜およびパッシベーション膜として作用する最終絶縁膜や電界効果トランジスタのゲートのサイドウォールとして使用することができる絶縁膜を化学気相成長により形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、VLSI デバイスの高集積化、高密度化が急速に進み、半導体加工技術はサブミクロン加工が必須のものとなってきた。サブミクロン加工が進むに伴って半導体基体表面の凹凸はますます激しくなり、アスペクト比が大きくなり、この凹凸がデバイス製造上の制約となってきた。このような問題の解決のために最も強く望まれているのが、層間絶縁膜の平坦化技術である。

【0003】 サブミクロンデバイス用の層間絶縁膜に要求される特性としては、サブミクロンオーダーのスペースを形成することおよび高アスペクト比を持つパターンに対する優れたステップカバレッジを実現することなどがある。このような要求を満たす層間絶縁膜の形成方法として有機シランおよび無機シランを原料ガスに用いる化学気相成長法 (CVD 法) が知られている。また、CVD 法としてはプラズマ CVD、常圧 CVD 法、減圧 CVD 法、加圧 CVD 法、光励起 CVD 法などが従来より提案されている。

【0004】 これらの内、有機シランを原料ガスとし、これにオゾンガスを加えて常圧 CVD 法で形成した絶縁膜、すなわち常圧オゾン-有機シラン CVD シリコン酸化膜は、その平坦性が特に優れていることから最も期待されている方法の一つである。このようなオゾン-有機シランの混合ガスをを用いる常圧 CVD 法は、例えば特開昭 61-77695 号公報や「電気化学」56, No. 7 (1988), 527 ~ 532 頁などに記載されている。有機シランとしては TEOS (tetraethoxyorthosilicate), TMOS (tetramethoxyorthosilicate), OMCTS (octamethylcyclotetrasiloxane), HMDS (hexamethyldisiloxane), TMCTS (tetramethylcyclotetrasiloxane), SOB (trimethylsilyl borate), DADBS (diacetoxidi-tertiary-butoxysilane), SOP (trimethylsilyl phosphate) などが知られている。

【0005】 また、最終保護膜として用いられる絶縁膜においても、VLSI デバイスの高集積化、高密度化に伴い、その平坦性と、素子の信頼性に影響を与える膜質の

向上が強く要求されている。これは主に素子外部からの水分等の侵入を防ぐためである。

#### 【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の有機シランを原料ガスとするCVD法による絶縁膜の形成方法においては、成膜速度の下地依存性により、下地材質によっては段差間（配線間）の埋め込み性が悪くなるとともに膜中にボイドが発生するという欠点がある。特に素子構造が微細化されるに伴ってアスペクト比の大きな段差が形成されるようになるので、このようなボイドが発生される可能性が大きくなっている。このように有機シラン-CVD膜が大きな下地依存性を有することは、例えば平成3年に発行された「電気学会論文A」, 111巻7号の652～658頁に記載されている。このように埋め込み性が悪化したりボイドが形成されると、配線間のリーク電流が増加したりして素子特性に悪影響を及ぼすことになる。

【 0 0 0 7 】さらに、従来の有機シランを用いたCVD膜は、膜中に水分等を含む多量の炭素化合物（未反応物）が混入しているため、膜質が悪く、耐吸湿性が悪いとともにクラックが発生する欠点がある。耐吸湿性を補うために厚膜とすると膜中に一層クラックが発生し易くなり、素子の信頼性を損なう欠点がある。

【 0 0 0 8 】上述した従来の絶縁膜の形成方法の欠点を軽減するために、下地表面のプラズマ酸化膜を $N_2$ 、 $NH_3$ 等のガスを用いてプラズマ処理し、その後で有機シランによる常圧CVD膜を形成することが提案されているが、プラズマダメージの問題が懸念されている。

【 0 0 0 9 】本発明の目的は上述した従来の絶縁膜形成方法の欠点を解消し、プラズマダメージを与えずに、段差間の埋め込み性および膜中のボイドの解消において優れており、特にサブミクロンデバイスの絶縁膜として使用するのに有効であるとともに優れた膜質を有し、クラックの発生もなく、しかも製造工程を減らすことによってスループットを向上することができる絶縁膜の形成方法を提供しようとするものである。

#### 【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】本発明による半導体装置の製造方法は、化学気相成長によって半導体装置の絶縁膜を形成するに当たり、下地表面を有機化合物を含む処理流体で処理した後、絶縁膜を化学気相成長によって形成することを特徴とするものである。本発明においては、前記絶縁膜を、有機シランを原料として用いる化学気相成長によって形成するのが好適である。この有機シランとしては、例えば上述したTEOS、TMOS、OMCTS、HMDS、SOB、DADBSまたはSOPとすることができるが、他のシラン化合物を原料とすることもできる。さらに、本発明による半導体装置の製造方法においては、前記処理流体の有機化合物を、OH基、CO基、COC基、CN基、NO<sub>2</sub>基およびNR(R=Hまたはアルキル基)の内の少なくとも1種

の官能基を有する有機化合物または複素環式化合物とするのが好適である。これらの有機化合物の内、OH基を有するアルコール、特にエタノールまたはメタノールとするのが好適である。また、有機化合物の水溶液または有機溶媒溶液を処理流体として用いることもできる。さらに、後述する実施例のように、化学気相成長によって絶縁膜を形成する前に下地絶縁膜を形成し、この下地絶縁膜を処理流体で処理したり、ポリシリコンパターンを形成し、その表面を処理流体で処理することができる。

【 0 0 1 1 】上述したように、下地処理を行うための有機化合物としては、脂肪族飽和一価アルコール類、脂肪族不飽和一価アルコール類、芳香族アルコール類、脂肪族飽和多価アルコール類およびその誘導体、アルデヒド、エーテル、ケトン・ケトアルコール、カルボン酸、ニトロアルカン、アミン、アシルニトリル、酸アミド、複素環式化合物が挙げられ、具体的に以下のような物質を用いることができる。

脂肪族飽和一価アルコール類(OH基)：メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール

脂肪族不飽和一価アルコール類(OH基)：アリルアルコール、プロパギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール

芳香族アルコール類(OH基)：ベンジルアルコール、フルフリルアルコール

脂肪族飽和多価アルコール類及びその誘導体(OH基)：エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノnブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル

アルデヒド(CO基)：ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザール

エーテル(COC基)：ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフリルアルコール

ケトン・ケトアルコール(CO基)：アセトン、2-ブタノン、ジアセトンアルコール、γブチロラクトン、炭酸プロピレン

カルボン酸(CO基)：辛酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸、乳酸エチル

ニトロアルカン(NO<sub>2</sub>基)：ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼン

アミン(NR:R=H)

エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、アリルアミン、アニリン、トルイジン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、エチレンジイミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミン、トリnプロピルアミン、トリnブチルアミン

アシルニトリル類(CN基):アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ベンゾニトリル

酸アミド(NR:R=アルキル基)

ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、

複素環式化合物

ピリジン、キノリン、ピロール、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン

本発明においては、このような有機化合物の1種で下地処理するかまたは2種以上の有機化合物で同時にもしくは順次に処理することができる。

【0012】また、前記絶縁膜を化学気相成長によって形成する際の原料となる有機ケイ素化合物としては以下のようなものを用いることができる。

テトラアルコキシシラン(オルトケイ酸エステル):テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン(TEOS)、テトラnプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラnブトキシシラン

アルキルアルコキシシラン:メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリnプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリnプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジnプロポキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン

ポリシロキサン:テトラキス(ジメチルシロキシ)シラン

シクロシロキサン:オクタメチルシクロテトラシロキサン(OXCTS)、ペンタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、トリメチルシクロトリシロキサン

ジシロキサン:ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、テトラメチルジメトキシジシロキサン、ジメチルテトラメト

キシジシロキサン、ヘキサメトキシジシロキサン

アルキルシラン:モノメチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、アリルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン

シリルアミン:ジメチルトリメチルシリルアミン、ジエチルトリメチルシリルアミン

シラン窒素誘導体:アミノプロピルトリエトキシシラン、トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナイド

シラザン:ヘキサメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン

ハロゲン化シランおよび誘導体:トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリnプロピルクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロプロピルメチルジクロロシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、トリフロロプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシリルアイオダイド

さらに、有機ケイ素化合物としては、トリス(トリメチルシロキシ)ボラン(SOB)、トリス(トリメチルシロキシ)ホスホリル(SOP)、ジアセトキシジ-tert-ブトキシシラン(DADBS)なども用いることができる。本発明においては、上述した有機ケイ素化合物を単独で用いるかあるいは2以上の有機ケイ素化合物を混合して用いることができる。混合して用いる場合の混合割合は適当に定めれば良い。

【0013】また、前記表面処理としては、前記有機化合物もしくはその水溶液またはその有機溶媒溶液のスピンコートによる塗布処理、または浸漬処理、あるいは前記有機化合物もしくはその水溶液またはその有機溶媒溶液の蒸気による暴露処理、スプレー処理、シャワー処理、カーテンフローコート処理などを挙げることができる。本発明の好適実施例においては、半導体装置の層間絶縁膜として作用する絶縁膜を形成するに当たり、下地としてプラズマ-CVD TEOS NSG膜を形成し、その表面をスピンコートによるエタノール処理を行った後に、TEOSを原料ガスとする常圧オゾン-CVD法によってAP O<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG膜を形成する。

【0014】

【作用】このような本発明による半導体装置の製造方法によれば、有機ケイ素化合物を原料ガスとするCVD法によって絶縁膜を形成する前に、下地表面を前述の有機化合物もしくはその水溶液または有機溶媒溶液で処理(以下有機物処理とも云う)するというきわめて簡単な処理

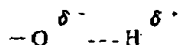
を行うことによって下地依存性を大幅に緩和することができ、埋め込み性および平坦性に優れているとともにクラックやボイドのない優れた膜質を有する絶縁膜を形成することができ、しかも下地処理は有機化合物による処理という簡単なものであるため、製造装置が簡単になるとともにスループットも改善されることになる。

【0015】このように下地表面を有機物処理することによって段差間への埋め込み性が良好で膜質の良好な絶縁膜が形成される理由は明確には解明できていないが、次のように考えることができる。

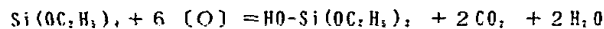
#### 1. 下地絶縁膜表面のエタノール処理による変成

絶縁膜として使われるSiH<sub>4</sub>あるいはTEOSベースのプラズマCVD酸化膜や熱CVD酸化膜、Siの熱酸化膜はいずれも非晶質のSiO<sub>2</sub>あるいはSiO<sub>2</sub>に近い組成のものである。非晶質SiO<sub>2</sub>の最も上側の表面は、プロセス中あるいは大気雰囲気中の水によって容易に水和され、Si-OHのシラノール型の構造となることが多い。このように表面に存在するSi-OHは、電気陰性度の高いSi側に電子が引きつけられているため、全体として

【化1】



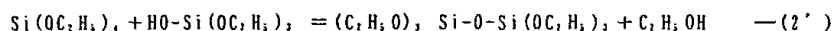
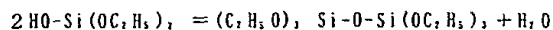
の形に強く分極しており、大きな双極子モーメントを持っている。Si-OHには、この分極のために極性の高い分子である水やアルコールなどを強く吸着する性質がある。比表面積を大きくすることでSi-OHの吸着能を最大限に高めた重要な応用例が乾燥剤のシリカゲルである。表面がSi-OHで覆われているSiO<sub>2</sub>質の絶縁膜に、気体の有機化合物を吹き付けたり、液体の有機化合物を塗布や浸漬して作用させることを想定する。多くの有機化合物はSi-OHの分極の作用で表面に吸着されるが、その吸着される強さは有機化合物の側の極性で異なってくる。シクロヘキサンやベンゼン等の無極性物質は表面に吸着されにくく、低級アルコールやアセトニトリル、低級カル



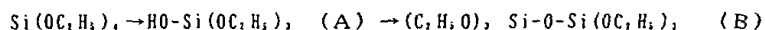
すなわちSiに結合しているエトキシ基が酸素原子による酸化を受けて分解し、シラノールを残す反応である。

(1) 式では最終的な酸化生成物をCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oとしたが、実際にはその中間段階として、エタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、メタノール(CH<sub>3</sub>OH)、アセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)、

40 フォルムアルデヒド(HCHO)、酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)、辛酸



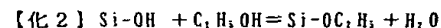
【0018】気相中でのシラノールの寿命は一般に短いと考えられるので、シラノール中間体(A)は、比較的短命で、(2)、(2')などの縮合反応によって容易にシロ



シラノール中間体(A)は分子内に活性なSi-OH基を持っているため高活性であり、重合しやすいという性質がある他、分子内の分極も大きく、基板表面に対して吸着

ボン酸など高い極性の物質は強く吸着される。中程度の極性を有するジオキサンやケトン類はその中間の強さで吸着されると予想される。

【0016】一方、Si-OHは、プロトンを放出するLewis酸としても働き、他の活性な水酸基を持つ有機化合物と相互作用する。典型的な例がアルコールとの間で起きるアルコキシル基の交換反応であり、例えばエタノール：C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHとの間で



10 のようなエステル化反応が起こる。ここで形成されるSi-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>の結合は極めて強固であり、Siの自然酸化膜の上に形成されたSi-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>は400℃の酸化性雰囲気でも数十分以上の寿命を有する。したがって、有機化合物による気相あるいは液相での処理によって、当該有機化合物分子の化学的吸着が起こり、さらにエタノールのようなアルコール類による処理ではエステル化反応も起こるものと考えられる。いずれにしても、このように吸着しないしはエステル化されたシラノールは、以後吸着能力を失い、不活性な表面状態に変わることになる。絶縁膜表面への吸着の強さの程度を評価するには、吸着化学種の脱離温度が目安となり、概ね吸着化学種の極性と同じ傾向になるが、エステル化反応を起こすようなアルコール類では特に高い脱離温度を示す。

【0017】

2. O<sub>2</sub>-TEOS系の気相化学反応と気相中の成膜化学種O<sub>2</sub>-TEOSの熱CVD反応では、成膜に寄与する二種類の中間化学物質(成膜化学種)が気相中に存在するとされている。一つはシラノール基を有するシラノール中間体：HO-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、(A)で、次のようなTEOS(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)と原子状酸素[O]の化学反応で生成すると考えられる。なお、TEOSとO<sub>2</sub>は直接は反応せず、反応の開始はO<sub>2</sub>の熱分解で発生する原子状酸素[O]から起こるとされている。

【化3】

—(1)

(HCOOH)などを経由するものと考えられる。もう一つの間体は、シロキサン重合体：(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>Si-O-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(B)である。これら上記(1)式で生成するシラノール中間体(A)の縮合によって(2)あるいは(2')のような反応によって形成されるものと考えられる。

【化4】

—(2)

—(2')

キサン重合体(B)に変化するものと考えられる。

【化5】

されやすい。一方シロキサン中間体(B)は、低活性であり、また高沸点・低蒸気圧なので成膜温度程度では液状になっている可能性が高い。分極も小さいので吸着は

されにくいと考えられる。

【0019】したがってシラノール中間体 (A) が成膜に主に寄与する機構においては、(A) の基板表面への吸着が速やかに起こり、次いで吸着された分子の余ったエトキシ基のオゾン酸化によるポリシラノール ( $\text{Si}(\text{OH})_n$ ,  $n > 1$ ) 化、そして生成したシラノールが新たな吸着サイトとなり、ここへ気相中成膜種 (A) が再び吸着する、というように進むと考えられる (吸着-分解機構)。(A) は反応活性であるために中間体のライフタイムが短く、付着係数が大きくなり、(A) の供給されやすい部位への吸着が高速に起こり、ステップカバレッジは悪化することになる。またシラノールがそのまま膜内に残存する確率も上がるので、膜質やその均一性は相対的に悪く、表面などに吸着される水分量も多い傾向にある。

【0020】これと対照的にシロキサン重合体中間体 (B) が成膜に主に寄与する場合、吸着が起こりにくい、ため、基板表面への重合体の界面張力による拡散 (流動) が成膜を支配するものと考えられる。表面に拡がった重合体は再度オゾン酸化によるシラノール化と重合を受けるが、表面に現れるフリーのシラノール密度は小さいと考えられるので、気相中成膜種 (B) は再び流動で堆積されると考えられる (重合-流動機構)。中間体 (B) のライフタイムが長いので、ステップカバレッジが上がり、フローライクな形状となる。膜表面及び内部の残存シラノールは減少するため、膜質は相対的に良くなる。

【0021】上述した (A)、(B) いずれの中間体が支配するにおいても、熱あるいは過剰のオゾンによって堆積された化学種は最終的に分解・酸化されて  $\text{Si-O-Si}$  のネットワークを形成し、化学量論比に近い非晶質  $\text{SiO}_2$  に近づく。ただし、(A)、(B) のどちらか一方だけが成膜に関与するというのではなく、常に2種の化学種が関与していると考えられ、オゾン濃度や成膜温度などの成膜パラメータや下地の表面状態によって (A)、(B) の成膜に関与するバランスが変化すると考えられる。

【0022】3. 下地の表面状態と気相化学反応の関係  
上記メカニズムの説明から明らかなように、気相中の成膜化学種のバランスによって成膜後の形状は大きな変化を受けることがわかる。基板に  $\text{Si-OH}$  吸着サイトが高い密度で分布している場合、気相中化学種のうち、シラノール中間体 (A) はその大きな分極のため、重合反応を待たずに直ちに表面に吸着されるものと考えられる。吸着されたシラノールは、直ちにオゾンあるいは熱による酸化を受けて新たな吸着サイトとなりうるシラノールが生成したり、他のシラノール中間体 (A) による付加を受けることで、以後ずっとシラノール中間体 (A) が支配的な吸着-分解機構による膜堆積が継続して進行する。シロキサン重合体 (B) による堆積も、割合は少な

いがシラノール中間体 (A) と平行して進行すると考えられ、二つの成膜種の混在による膜質の局所的な変動が起こり、これが BHF でエッチングしたときのむらの原因となっている可能性がある。エタノール未処理の酸化膜上での  $\text{O}_3$ -TEOS の成膜機構はこのタイプであると考えられる。

【0023】本発明のように下地絶縁膜を有機化合物で処理し、吸着活性なシラノールを全て潰した場合は、シラノール中間体 (A) が基板に吸着されることはなくなる。したがって気相中での滞留時間が伸び、シロキサン重合体 (B) に変化する確率が上がるため、気相中成膜化学種の中でシロキサン重合体 (B) の割合が高くなる。シロキサン重合体 (B) は、基板表面を界面張力によって覆うように拡がる。このシロキサン重合体 (B) は活性なシラノールを持っていないので、膜表面がシロキサン重合体 (B) で一度覆われると、シラノール中間体 (A) は以降も吸着されず、以後の堆積は全てシロキサン重合体 (B) の流動が主体となって進行することになる。

【0024】すなわち、成膜前の基板の状態は、後の成膜機構に最後まで決定的な影響を与え得ることになる。有機化合物による成膜前処理は、上記メカニズムから推測されることによれば、活性吸着サイトにすべて吸着されれば完全な効果が得られ、約400℃の成膜温度において脱落されない化合物ならばいずれでも構わないのであるが、極性の高いアセトニトリルやエステル化作用のある低級アルコールは、この成膜温度においても脱離されず安定に残存しており、最も適切なものであろうと考えられる。

【0025】ただし、界面張力によってシロキサン重合体 (B) が流動する最も初期の過程において、シロキサン重合体と基板表面の間の界面張力の絶対値は、最終のフロー形状に影響を与える可能性が高い。すなわちシロキサン重合体と処理済み基板の濡れ性が問題となり、有機化合物の処理によって、シロキサン重合体に良く濡れる化学種を吸着あるいはエステル化させることが、良いフロー形状を得るためには望ましい。シロキサン重合体と同一の官能基を持つエタノールやエチレングリコールモノエチルエーテルによる処理が好ましい結果を与えていることが実験的に確かめられているのも、そのためであろうと推測される。上述した所は理論および実験の結果に基づいたものではあるが、あくまでも推論であり、本発明はこのような推論によって技術的範囲が限定されるものではないことは勿論である。

【0026】また、下地表面の有機物処理は、半導体ウェファをスピンさせながら塗布するスピンコート処理 (塗布処理)、有機化合物の蒸気を半導体ウェファに吹き付ける蒸気処理、半導体ウェファを有機化合物の溶液中に浸漬する浸漬処理、有機化合物の溶液をスプレーするスプレー処理、有機化合物の液膜に半導体基板を通過



させるカーテンフローコート処理など種々の処理法が可能であるが、いずれも簡単に実施することができる。

#### 【 0 0 2 7 】

【実施例】以下、図面を参照して本発明の実施例および比較例について説明する。図 1 は以下に説明する本発明による半導体装置の製造方法の実施例および比較例において有機シラン-CVD 膜を形成する装置として共通に使用することができる装置の一例の構成を示すものである。反応チャンバ 1 の内部にはヒータ 2 を設け、サセプタ 3 によって支持されたシリコンウエファ 4 を加熱するようにする。さらに、反応チャンバ 1 の外部にはオゾン発生装置 5 と、恒温槽 6 を設け、この恒温槽の内部にはガスバブラー 7 を配置する。オゾン発生装置 5 には酸素ガスを供給し、オゾンを生成するようにする。このオゾン発生装置 5 のオゾン生成率は 4.0% である。恒温槽 6 内に配置したガスバブラー 7 には窒素ガスを供給し、ガスバブラー内に収容した有機シラン、本例では TEOS のガスを発生させる。この TEOS ガスはオゾン発生装置 5 で発生させたオゾンと一緒に窒素ガスをキャリアガスとして反応チャンバ 1 に供給する。反応チャンバ 1 内にはディスバージョンヘッド 8 を配置し、オゾンと TEOS ガスとの混合ガスを層流としてシリコンウエファ 4 の表面に当ててシリコンウエファの表面全面に亘って均一な成膜が行われるようにする。さらに、このためにヒータ 2 およびサセプタ 3 とともにシリコンウエファ 4 をその平面内で揺動させて成膜の均一性を確保するようにしている。

【 0 0 2 8 】（実施例 1）図 2 に示すようにシリコン基板 11 の上に膜厚が 6000 Å の BPSG 膜 12 を形成し、さらにその上に高さ 1 μm のアルミ配線 13 をライン巾 0.5 μm、スペース巾 0.5 μm で形成し、この BPSG 膜およびアルミ配線の上にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜 14 を 3000 Å の厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜 14 の成膜条件としては、成膜温度を 350 °C、成膜圧力を 2.2 Torr とし、TEOS を 1.8 ml/分の割合で供給し、酸素ガスを 4.0 ml/分の割合で供給し、RF パワーとしては 400 KHz、500 W と 13.56 MHz、500 W の合計 1 KW を使用し、成膜時間を 20 秒とした。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜 14 の膜厚はアルミ配線 13 の上で 3000 Å であるが、その側壁には 1000 Å 程度しか形成されていない。

【 0 0 2 9 】次に、シリコンウエファの下地表面をエタノール処理した。本例のエタノール処理においては、シリコンウエファをスピンドラに載せ、1000 rpm で回転させながら 100 ml/min の流量でエチルアルコールを 10 秒間塗布した後、2000 rpm で 60 秒乾燥させた。次に、シリコンウエファを図 1 に示す反応チャンバ内に搬入し、以下の成膜条件でオゾン-TEOS CVD NSG 膜 15 を 10000 Å の膜厚に形成した。なお、この明細書では、ガス流量は 0 °C、1 気圧の標準状態での流量を示すものである。

#### 【表 1】

成膜温度

400 °C

成膜圧力	大気圧
成膜時間	545 秒
ガスバブラーへの窒素ガス流量	1.5 l/min
恒温槽温度	65 °C
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5 重量%
キャリアガス流量	18 l/min

このようにして形成したオゾン-TEOS CVD NSG 膜 15 はアルミ配線 13 間の狭いスペースを埋め、良好なステップカバレッジを有しているとともに平坦性も優れており、ボイドも形成されていない良好の膜質を有するものであった。

【 0 0 3 0 】（比較例 1）比較例 1 として図 3 に示すようにシリコン基板 11 の上に BPSG 膜 12 を形成し、さらにその上にアルミ配線 13 を形成し、BPSG 膜およびアルミ配線の上にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜 14 を 3000 Å の厚さに形成した。ここまでは上述した実施例 1 と同様であり、アルミ配線 13 のライン巾、スペースおよび高さも実施例 1 と同様である。その後、エタノール処理を施すことなく、図 1 に示す反応チャンバ内に入れ、実施例 1 と同様の成膜条件でオゾン-TEOS CVD NSG 膜 16 を 10000 Å の厚さに形成した。比較例 1 ではオゾン-TEOS CVD NSG 膜 16 のアルミ配線 13 間の埋め込みが不良であって多数のボイド 17 が形成されており、素子特性を劣化させるものであった。

【 0 0 3 1 】（実施例 2）図 4 に示すようにシリコン基板 21 の表面にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜 22 を形成し、その上に高さ 1 μm のアルミ配線 23 をライン巾 0.5 μm、スペース巾 0.5 μm で形成した。さらにアルミ配線 23 の上には TiN (チタンナイトライド) 膜 24 を 50 Å の厚さに形成した。次に、エタノール処理を施した後、シリコンウエファを図 1 に示す反応チャンバ内に入れ、実施例 1 と同様の成膜条件でオゾン-TEOS CVD NSG 膜 25 を 10000 Å の厚さに形成した。図 4 に示すように、オゾン-TEOS CVD NSG 膜 25 は良好なステップカバレッジを示し、平坦性も非常に良好であり、ボイドも認められなかった。

【 0 0 3 2 】（比較例 2）図 5 に示すようにシリコン基板 21 の上に BPSG 膜 22 を形成し、さらにその上にアルミ配線 23 を実施例 2 と同様に形成し、さらにアルミ配線の上に TiN 膜 24 を形成した後、エタノール処理を施すことなく、シリコンウエファを図 1 に示す反応チャンバ内に入れ、実施例 2 と同様の成膜条件でオゾン-TEOS CVD NSG 膜 26 を 10000 Å の厚さに形成した。このようにして形成したオゾン-TEOS CVD NSG 膜 26 には多くのボイド 27 が発生しており、素子特性が劣化する恐れがあった。

【 0 0 3 3 】上述した実施例 1、2 および比較例 1、2 によって形成したオゾン-TEOS CVD NSG 膜を TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) 評価装置を用いて評価した。この TDS 評価装置は、ウエファを加熱したときに放出されるガスを Q-Mass で評価するものである。ウエファ

を評価室に入れ、内部を $10^{-3}$  Torrまで真空に引き、ヒータによってウエファを室温から500℃の温度まで30分間かけて加熱する。この加熱中にウエファから放出される脱ガスをQ-Massへ導いて分析するものである。このようなTDS評価装置を用いて主として水(Mass No. 18)を分析したが、実施例1、2のオゾン-TEOS CVD NSG膜からは水は殆ど放出されなかったが、比較例1、2のオゾン-TEOS CVD NSG膜からは1桁以上多くの水が放出された。

【0034】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。例えば、上述した実施例ではエタノール処理を施した後にオゾン-TEOS CVD NSG膜を形成するようにしたが、反応チャンバに供給するオゾンとTEOSの混合ガスにTMOP(trimethylphosphate)およびTMB(trimethylborate)などの燐およびホウ素のアルコキシドガスをドーパントとして加えることによってオゾン-TEOS CVD PSG膜やBPSG膜を形成することもできる。さらに、有機シラン原料化合物としてはTEOSだけでなく、上述したTMOS、OMCTS、HMDS、TMCTS、SOB、DADBS、SOPなどを用いることもできる。

【0035】(実施例3) 図2に示した実施例1と同様にシリコン基板11の上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1μmのアルミ配線13をライン巾0.5μm、スペース巾0.5μmで形成し、このBPSG膜およびアルミ配線の上にプラズマ-TEOS CVD NSG膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG膜14の成膜条件としては、成膜温度を350℃、成膜圧力を2.2 Torrとし、TEOSを1.8 ml/分の割合で供給し、酸素ガスを4.0 l/分の割合で供給し、RFパワーとしては400kHz、500Wと13.56MHz、500Wの合計1KWを使用し、成膜時間を20秒とした。このプラズマ-TEOS CVD NSG膜14の膜厚はアルミ配線13の上で3000Åであるが、その側壁には1500Å程度しか形成されていない。

【0036】次に、シリコンウエファの下地表面をメタノール処理した。本例のメタノール処理においては、シリコンウエファをスピニングコートに載せ、1000rpmで回転させながら100ml/minの流量でメタノールを5秒間塗布した後、回転数を2000rpmまで上げて60秒間乾燥させた。次に、シリコンウエファを図1に示す反応チャンバ内に搬入し、以下の成膜条件でオゾン-TMOS CVD NSG膜を8000Åの膜厚に形成した。

【表2】

成膜温度	400℃
成膜圧力	大気圧
成膜時間	360秒
ガスバブラへの窒素ガス流量	1.5 l/min
恒温槽温度	65℃
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5重量%
キャリアN <sub>2</sub> ガス流量	18 l/min

このようにして形成したオゾン-TMOS CVD NSG膜15はア

ルミ配線13間の狭いスペースを埋め、良好なステップカバレッジを有しているとともに平坦性も優れており、ポイドも形成されていない良好の膜質を有するものであった。

【0037】(比較例3) 比較例3として上述した実施例3と同様にシリコン基板11の上にBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1μm、ライン巾0.5μm、スペース巾0.5μmのアルミ配線13を形成し、BPSG膜およびアルミ配線の上にプラズマ-TEOS CVD膜14を3000Åの厚さに形成した。ここまでは上述した実施例3と同様である。その後、メタノール処理を施すことなく、図1に示す反応チャンバ内に入れ、以下の成膜条件でオゾン-TMOS CVD NSG膜を8000Åの厚さに形成した。

【表3】

成膜温度	400℃
成膜圧力	大気圧
成膜時間	545秒
ガスバブラへの窒素ガス流量	1.5 l/min
恒温槽温度	65℃
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5重量%
キャリアN <sub>2</sub> ガス流量	18 l/min

この比較例3ではオゾン-TMOS CVD NSG膜のアルミ配線13間の埋め込みが不良であり多数のポイドが形成されており、素子特性を劣化させるものであった。

【0038】上述した実施例3および比較例3によって形成したオゾン-TMOS CVD NSG膜を上述したTDS評価装置を用い、上述したところと同様に主として水(Mass No. 18)を分析したが、実施例3のオゾン-TMOS CVD NSG膜からは水は殆ど放出されなかったが、比較例3のオゾン-TMOS CVD NSG膜からは多くの水が放出された。

【0039】(実施例4) この実施例4においては下地処理を行う有機化合物としてエタノールを用い、これを溶媒として作用するシクロヘキサンに溶かした1容積%エタノールシクロヘキサン溶液を用いるものである。図2に示した第1の実施例1と同様にシリコン基板11の上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1μmのAl配線をライン幅0.5μm、スペース幅0.5μmで形成し、次にプラズマ-TEOS CVD NSG膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG膜14の形成条件は実施例1と同様である。次に、1%エタノールシクロヘキサン溶液をスピニングコート処理した後、O<sub>2</sub>-TEOS CVD NSG膜を1μmの厚さに形成した。この成膜条件は実施例1と同じである。このようにして形成したO<sub>2</sub>-TEOS CVD NSG膜は埋め込み性が良く、ポイドの無い良好な膜質を示すものであった。

【0040】(実施例5) この実施例5では、CN基を有する有機化合物処理の例としてアセトニトリルを用い、これにテトラヒドロフラン(THF)を有機溶媒として加えた溶液で処理を行うものである。図2に示した実施例と

同様にシリコン基板11の上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1 μm のAl配線をライン幅0.5 μm、スペース幅0.5 μm で形成し、次にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14の成膜条件は実施例1と同様である。次に、1%アセトニトリルTHF 溶液をスピンコート処理した後、0<sub>3</sub>-OMCTS CVD NSG膜を1 μm の厚さに形成した。この成膜条件は第2のガスバブラの温度を75℃とすること以外は実施例1と同じである。このようにして形成した0<sub>3</sub>-OMCTS CVD NSG膜も埋め込み性が良く、ポ

イドの無い良好な膜質を示すものであった。  
【0041】（実施例6）この実施例6では、ON<sub>2</sub>基を有する有機化合物処理の例としてニトロメタン溶液を用いたものである。図2に示した実施例と同様にシリコン基板11の上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1 μm のAl配線をライン幅0.5 μm、スペース幅0.5 μm で形成し、次にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14の成膜条件は実施例1と同様である。次に、ニトロメタン溶液をスピンコート処理した後、0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜を1 μm の厚さに形成した。この成膜条件は実施例1と同じである。このようにして形成した0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜も埋め込み性が良いとともにポイドが無い良好な膜質のものであった。

【0042】（実施例7）この実施例7では、COOH基を有する有機酸を下地処理用の有機化合物として用いるものである。図2の実施例と同様にシリコン基板11の上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1 μm のAl配線をライン幅0.5 μm、スペース幅0.5 μm で形成し、次にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14の形成条件は実施例1と同様である。次に、有機酸をスピンコート処理し、0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜を1 μm の厚さに形成した。この成膜条件は実施例1と同じである。このようにして形成した0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜も埋め込み性が良く、ポイドが無い良好な膜質を示すものであった。

【0043】（実施例8）この実施例8では、N<sub>2</sub>基を有する下地処理用の有機化合物としてピリジンをを用い、これにベンゼン溶媒を加えて得られる有機溶媒溶液を用いるものである。図2に示した実施例と同様にシリコン基板11の上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1 μm のAl配線をライン幅0.5 μm、スペース幅0.5 μm で形成し、次にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14の形成条件は実施例1と同様である。次に、ピリジン：ベンゼン（容積比=1:1）溶液をスピンコート処理した後、0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜を1 μm の厚さに形成した。この成膜条件は実施例1と同じである。このようにして形成した0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜も埋め込み性が良く、ポイドが無い良好な膜質を示すものであった。

【0044】（実施例9）この実施例9では、エタノールを用いて下地処理する際に浸漬処理を用いるものである。図2に示す実施例1と同様に、シリコン基板11の上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1 μm のAl配線をライン幅0.5 μm、スペース幅0.5 μm で形成し、次にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14の形成条件は実施例1と同様である。次に、エタノールが10リットル入った溶液槽にウエファを1分間漬け、スピンドライヤ（500rpm）で5分間乾燥させた後、図1に示す反応チャンバ内に入れて0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜を1 μm の厚さに形成した。この成膜条件は実施例1と同じである。このようにして形成した0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜も埋め込み性が良いとともにポイドが無く、良好な膜質を示すものであった。

【0045】（実施例10）この実施例10では、エタノールを用いて下地処理する際に蒸気暴露処理を用いるものである。図2の実施例1と同様にシリコン基板11の上に膜厚が6000ÅのBPSG膜12を形成し、さらにその上に高さ1 μm のAl配線をライン幅0.5 μm、スペース幅0.5 μm で形成し、次にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14を3000Åの厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜14の形成条件は実施例1と同様である。次に、エタノールによる蒸気暴露処理を行った。図6は蒸気暴露処理を行う装置の一例を示すものである。図6に示すように石英製の容器31の下部からパイプ32を経てエタノールを導入し、容器の下部および側部に配置したヒータ33によってエタノールを100℃に加熱するようにする。また、容器31の上部にはエタノール回収用の冷却コイル34を設け、下部にはエタノールを回収するための廃液パイプ35を設ける。また、容器31の最上部には排気用パイプ36を設け、さらに排水パイプ37を設ける。ヒータ33を78.5℃の温度に加熱してエタノールを気化し、容易内をエタノール蒸気で満たすようにする。25枚のウエファをカセットに収納し、このカセットを容器31内に入れ、5分間エタノール蒸気に曝す。この場合、エタノール蒸気がウエファ間を通るときウエファ表面に形成された高アスペクト比のパターン間に十分入り込むようにする。また、エタノールガスの濃度は25% LEL 以上とする。その後、容器31内に窒素ガスを5 l/min の流量で流し、窒素圧力を3 Kg/cm<sup>2</sup>の圧力して10分間乾燥する。このような装置を用いてシリコン基板を100℃に加熱したエタノール蒸気中に5分間保持し、続いて10分間の乾燥を行った。その後シリコン基板を図1に示す反応チャンバ内に搬送して0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG 膜を1 μm の厚さに形成した。この成膜条件は実施例1と同じである。このようにして形成した0<sub>3</sub>-TEOS CVD NSG膜も埋め込み性が良く、ポイドが無い良好な膜質を示すものであった。

【0046】また、上述した実施例では下地表面を有機化合物で処理した後、常圧オゾン-TEOS CVD NSG膜を形成

成するようにしたが、減圧CVD法、加圧CVD、プラズマCVD法または光励起CVD法を採用してオゾン-TEOS CVD NSG膜を形成することもできる。さらに、上述した実施例においては、有機シランCVD膜を層間絶縁膜として形成したが、半導体基板と金属配線との間の1次絶縁膜や最終パッシベーション膜として形成することもでき、またゲート電極等の側面にサイドウォール膜を形成する際にも適用することができる。以下その例を示す。

【0047】（実施例11）図7に示すようにシリコンウエファ41の上に膜厚が300Åのゲート酸化膜42を形成し、さらにその上にポリシリコンより成るゲート電極43を形成した。次に、ゲート酸化膜42およびゲート電極43の表面をエタノール処理した。本例のエタノール処理においては、シリコンウエファをスピニングコートに載せ、2000rpmで回転させながら1CC/secの流量でエチルアルコールを3秒間塗布した後、40秒乾燥させた。次に、シリコンウエファ41を図1に示す反応チャンバ内に搬入し、以下の成膜条件で常圧オゾン-TEOS CVD NSGより成るサイドウォール膜44を4000Åの膜厚に形成した。

【表4】

成膜温度	400℃
成膜圧力	大気圧
成膜時間	360秒
キャリア窒素ガスの流量	18 l/min
ガスバブラへの窒素ガス流量	1.5 l/min
恒温槽温度	65℃
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5重量%

次に、このようにして形成したオゾン-TEOS CVD NSGより成るサイドウォール膜44を全面を異方性エッチバックしてゲート電極43の側面にサイドウォール45を形成した状態を図8に示す。このように下地表面をエタノール処理した後形成した常圧オゾン-TEOS CVD NSGより成るサイドウォール45はボイドも形成されていないとともにサイドウォールからの脱ガスは後述する比較例に比べて1桁も小さいものであった。また、サイドウォール膜44をエッチバックする際、膜堆積時のサイドウォール形状が良好であり、このため従来の被エッチング膜よりも薄くでき、その分ドライエッチング時間を短縮できるので、素子へのダメージを軽減することができる。

【0048】（比較例4）比較例4として図9に示すようにシリコン基板41の上にゲート酸化膜42を形成し、さらにその上にポリシリコンより成るゲート電極43を形成した。ここまでは上述した実施例11と同様であるが、比較例においてはエタノール処理を施すことなく、図1に示す反応チャンバ内に入れ、実施例11と同様の成膜条件で常圧オゾン-TEOS CVD NSGより成るサイドウォール膜を6000Åの厚さに形成し、さらに全面エッチバックを施してゲート電極43の側面にサイドウォール46を形成した。比較例で形成されたオゾン-TEOS CVD NSGより成る

サイドウォール膜44には図9に示すように多数のボイド47が形成されており、上述したところと同様の脱ガス評価(TDS評価)によるサイドウォール膜からの脱ガスは上述した本発明の実施例に比べて1桁も大きかった。このようなTDS評価装置を用いて主として水(Mass No.18)を分析したが、実施例11の常圧オゾン-TEOS CVD NSGより成るサイドウォール45からは水は殆ど放出されなかったが、比較例の常圧オゾン-TEOS CVD NSGより成るサイドウォール46からは1桁以上多くの水が放出された。

【0049】上述した本発明による半導体装置の製造方法の実施例11におけるスルーボット、サイドウォール膜の均一性、BHFエッチャント(10:1)に対するエッチングレート、加工均一性、形状および総合評価を、比較例4に示した従来の製造方法と対比して表5に示す。ここで、本発明の方法としては、上述した実施例のように有機シランとしてTEOSを用い、常圧オゾン-CVD法を採用したもの（本発明の方法1）と、TEOSを用い、減圧CVD法を採用したもの（本発明の方法2）を示しており、両者とも下地表面をエタノール処理したものである。また、従来の方法としては、SiH<sub>4</sub>を原料として用いる減圧CVD法を採用したもの（従来の方法1）、上述した比較例のようにTEOSを用い、常圧CVD法を採用したもの（従来の方法2）と、TEOSを用い、減圧CVD法を採用したもの（従来の方法3）とを示しており、いずれもエタノール処理は行っていない。

【0050】

【表5】

	従来方法 1	従来方法 2	従来方法 3
スループット	2時間 30分	4時間 30分	5時間
膜厚均一性	面内 3% ウエファ間 4%	面内 4% ウエファ間 5%	面内 8% ウエファ間 10%
エッチングレート	2000 Å/min	1500 Å/min	1500 Å/min
加工均一性	良	良	悪
形状	良	良	良
評価	○	○	△

【0051】 上述した表5から明らかなように、本発明の製造方法によれば、膜厚均一性、加工均一性および形状が良好であるとともにエッチングレートも速いサイドウォール膜を形成することができ、しかも上述した脱ガス量も少なく、ボイドの発生もないものであり、従来方法に比べて総合評価が高くなっている。このような本発明による半導体装置の製造方法の利点は実施例11以外の実施例においても同様に得られるものである。

【0052】 (実施例12) 実施例11と同様に図1に示す装置を用いるが、本例においてはガスバブラー7にTMOSを収容する。シリコンウエファの上に膜厚が300Åのゲ

ート酸化膜を形成し、さらにその上にポリシリコンより成るゲート電極を形成した。続いてゲート酸化膜およびゲート電極の表面をメタノール処理した。このメタノール処理は、シリコンウエファをスピニングコートに載せ、2000rpmで回転させながら1CC/secの流量でメチルアルコールを3秒間塗布した後、40秒乾燥させた。次に、シリコンウエファを図1に示す反応チャンバ内に搬入し、以下の成膜条件で常圧オゾン-TMOS CVD NSGより成るサイドウォール膜を4000Åの膜厚に形成した。

# 10 【表6】

成膜温度	400 °C
成膜圧力	大気圧
成膜時間	360 秒
キャリア空素ガスの流量	18 l/min
ガスバブラーへの空素ガス流量	1.5 l/min
恒温槽温度	65 °C
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5 重量%

次に、このようにして形成したオゾン-TMOS CVD NSGより成るサイドウォール膜を全面を異方性エッチバックしてゲート電極の側面にサイドウォールを形成した。このように下地表面をメタノール処理した後に形成した常圧オゾン-TMOS CVD NSGより成るサイドウォールにはボイドも形成されていないとともにサイドウォールからの脱ガスも前述した実施例11と同程度であった。また、サイドウォール膜をエッチバックする際、膜堆積時のサイドウォール形状が良好であり、このため従来の被エッチング膜よりも薄くでき、その分ドライエッチング時間を短縮できるので、素子へのダメージを軽減することができる。

【0053】 本発明は上述した実施例11にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。例えば、上述した実施例11ではエタノール処理を施した後に常圧オゾン-TEOS CVD NSGまたは常圧オゾン-TMOS CVD NSGより成るサイドウォール膜を形成するようにしたが、反応チャンバに供給するTEOSとオゾンの混合ガスにTMOP(trimethylphosphate)およびTMB(trimethylborate)などの燐およびホウ素のアルコキシドガスをドーパントとして加えることによってオゾン-TEOS CVD PSG やオゾン-TEOS CVD BPSGより成るサイドウォール膜を形成することもできる。また、上述した実施例11ではエタノール処理後、常圧オゾン-CVD 法によってサイドウォール膜を形成するようにしたが、減圧CVD 法、加圧CVD、プラズマCVD 法または光励起CVD 法を採用してサイドウォール膜を形成することもできる。上述した実施例においては、下地処理した後に形成する絶縁膜として層間絶縁膜およびサイドウォールを形成するようにしたが、本発明によれば半導体基板と第1層配線との間の1次絶縁膜を形成することもできる。以下、この1次絶縁膜を形成する実施例について説明する。

【 0 0 5 4 】 ( 実施例 13 ) 図 10 は本発明による半導体装置の製造方法の実施例 13 によって製造した半導体装置の一部分を示すものである。シリコン基板 51 の上に膜厚が 300 Å の熱酸化膜 52 を形成し、さらにその上に高さ 0.5 μm、ライン巾 0.3 μm、スペース巾 0.3 μm のポリシリコン 53 の段差を形成する。このポリシリコン 53 が第 1 層の配線を構成するものである。次に、熱酸化膜 52 およびポリシリコン 53 の上に膜厚が 200 Å の熱酸化膜 54 を形成し、その表面をエタノール処理した後、シリコンウエファを図 1 に示す反応チャンバ内に搬送し、膜厚が 5000 Å のオゾン-TEOS CVD NSG 膜 55 を形成した状態を示すものである。本例のエタノール処理は、スピコートを使用するもので、シリコンウエファをスピコートの上に載置し、これを 2000 rpm で回転させながら 3 CC のエタノールを 3 秒間に亘って塗布した後、2000 rpm で 40 秒間回転させて乾燥させた。

【 0 0 5 5 】 上述したように熱酸化膜 54 の下地表面をエタノール処理した後、シリコンウエファを図 1 に示す反応チャンバ内に搬送し、以下の成膜条件でオゾン-TEOS CVD NSG 膜 55 を 5000 Å の膜厚に形成した。

【表 7】

成膜温度	400 °C
成膜圧力	大気圧
成膜時間	300 秒
ガスバブラへの酸素ガス流量	1.5 l/min
恒温槽温度	65 °C
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5 重量%
キャリア酸素ガスの流量	18 l/min

このようにして形成したオゾン-TEOS CVD NSG 膜 55 は高アスペクト比の段差間への埋め込み性に優れており、良好な平坦性を有しているとともにポイドやクラックも形成されていない優れた膜質を有するものであった。

【 0 0 5 6 】 ( 比較例 5 ) 図 11 は比較例 5 によって製造した半導体装置の一部分の構成を示す断面図である。この比較例 5 では、シリコン基板 61 の上に膜厚が 300 Å の熱酸化膜 62 を形成し、さらにその上に高さ 0.5 μm、ライン巾 0.3 μm、スペース巾 0.3 μm のポリシリコン 63 の段差を形成する。次に、熱酸化膜 62 およびポリシリコン 63 の上に膜厚が 200 Å の熱酸化膜 64 を形成し、その表面をエタノール処理することなくシリコンウエファを図 1 に示す反応チャンバ内に搬送し、膜厚が 5000 Å のオゾン-TEOS CVD NSG 膜 65 を形成したものである。すなわち、熱酸化膜 64 の表面をエタノール処理しないという点以外は上述した本発明の実施例 13 と同じ条件で処理したものである。比較例 5 ではオゾン-TEOS CVD NSG 膜 65 に多くのポイド 66 が発生しており、表面にも多くの凹凸 67 が形成されており、高アスペクト比の段差間への埋め込み性も悪いものであった。さらに、TDS 評価装置を用いて脱ガス ( 主として Mass No. 18 の水 ) 評価を行ったと

ころ、比較例 5 によるオゾン-TEOS CVD NSG 膜 65 からの脱ガスは上述した実施例 13 によるオゾン-TEOS CVD NSG 膜 55 からの脱ガスに比べて 1 桁以上も大きかった。

【 0 0 5 7 】 ( 実施例 14 ) この実施例 14 においては、下地処理を行う有機化合物としてエタノールを用い、その水溶液をシリコンウエファ表面に塗布するものである。図 1 に示した第 1 の実施例 1 と同様に、シリコン基板 11 の上に膜厚が 6000 Å の BPSG 膜 12 を形成し、さらにその上に高さ 1 μm の Al 配線をライン幅 0.5 μm、スペース幅 0.5 μm で形成し、次にプラズマ-TEOS CVD NSG 膜 14 を 3000 Å の厚さに形成した。このプラズマ-TEOS CVD NSG 膜 14 の成膜条件は実施例 1 と同様である。次に、80% エタノール水溶液をスピコート処理した後、シリコンウエファを図 1 に示す反応チャンバ内に搬送して、 $O_3$ -TEOS CVD NSG 膜を 1 μm の厚さに形成した。この成膜条件も実施例 1 と同じである。このようにして形成した  $O_3$ -TEOS CVD NSG 膜も埋め込み性が良く、ポイドが無い良好な膜質を示すものであった。本実施例のようにエタノール水溶液を下地処理溶液として使用する場合、エタノールの濃度は 70% 以上、特に 80% 以上とするのが好適あり、濃度を余り低くすると、所期の目的を達成することができない場合もある。

【 0 0 5 8 】 ( 実施例 15 ) この実施例は実施例 13 と同様に、1 次絶縁膜を形成するものであるが、図 12 に示すように、第 1 層の金属配線の上に直接 1 次絶縁膜を形成したものである。すなわち、シリコン基板 51 の上に 300 Å の熱酸化膜 52 を形成した後、その上に Ti 膜 53-1、TiN 膜 53-2、アルミニウム膜 53-3 および TiN 膜 53-4 を順次に堆積した導電性配線を形成する。これらの Ti 膜および TiN 膜は、反射防止膜またはバリアメタルとして作用するものである。次に、表面を実施例 13 と同様の条件で下地処理した後、同じく実施例 13 と同様の条件でオゾン-TEOS CVD NSG 膜 55 を形成したものである。本例においても、オゾン-TEOS CVD NSG 膜 55 は優れた段差被覆性および平坦性を有するとともにポイドの形成もなく、さらに水分の含有量も少ないものであった。本発明によれば、導電性配線を構成する金属は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、例えば Al、Cu、Mo、W、Ti、TiN、TiW またはその合金を用いることができる。

【 0 0 5 9 】 ( 実施例 16 ) この実施例においては、図 13 に示すようにシリコン基板 71 を酸素雰囲気中で 1000°C の温度で 30 分間加熱してその上に膜厚が 200 Å の熱酸化膜 72 を形成した。次に、高さ 0.5 μm、ライン巾 0.5 μm、スペース巾 0.5 μm の第 1 のポリシリコン配線 73-1 を形成した。この第 1 のポリシリコン配線 73-1 は、配線加工前にリンを堆積した後、拡散させて 30 Ω/□ のシート抵抗となるように処理した。すなわち、ポリシリコン膜を形成した後、その上に POCl<sub>3</sub> のバブリング温度を 25°C とし、バブリング用酸素の流量を 400 ml/min とし、酸素キャリアガスの流量を

5 l/min とし、850 °C の温度で10分間リンの堆積を行った。引き続き窒素ガスを10 l/min の流量で供給しながら30分間、850 °C の温度に加熱してリン拡散を行った。

【0060】次に、表面をエタノールによって処理した。この下地処理はスピンコータを用い、シリコンウエハを2000 rpm で回転させながら3CCのエタノールを2秒間塗布し、さらに10秒間回転させて乾燥を行った。このような下地処理を行った後に、シリコンウエハをCVD 反応チャンバへ搬送して膜厚が6000Å の第1のオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-1を形成した。この際の成膜条件は以下のようにした。

【表8】

成膜温度	400 °C
成膜圧力	大気圧
成膜時間	360 秒
ガスバブラへの窒素ガス流量	1.7 l/min
恒温槽温度	65 °C
オゾン発生装置への酸素流量	7.5 l/min
オゾン濃度	5 重量%
キャリア窒素ガスの流量	18 l/min

【0061】次に、上述したようにして形成した第1のオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-1の上に高さ0.6 μm、ライン巾0.6 μm、スペース巾0.6 μm の第2のポリシリコン配線73-2を形成する。この第2のポリシリコン配線73-2の形成方法は上述した第1のポリシリコン配線73-1の形成方法と同様であり、配線加工前にリンの堆積および拡散を行ってシート抵抗を30Ω/□となるようにした。次に、第2ポリシリコン配線73-2の表面を上述したところと同じ条件でエタノール処理した後、CVD 反応チャンバへ搬入して上述したところと同じ条件で第2のオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-2を6000Å の膜厚に形成した。さらに、この第2のオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-2の上に高さ1.0 μm、ライン巾0.7 μm、スペース巾0.7 μm の第3のポリシリコン配線73-3を上述したところと同様の条件で形成した。次に、第3のポリシリコン配線73-3の表面を上述したところと同様にエタノール処理した後、第3のオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-3を6000Å の膜厚に形成した。この第3のオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-3の成膜条件も上述した第1および第2のオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-1、74-2の成膜条件と同じとした。以上のようにして形成されたポリシリコン多層配線間にはオゾン-TEOS CVD NSG 膜が完全に埋め込まれており、さらに内部にボイドも発生していない良好な膜質を有するものであった。したがって、ポリシリコン配線73-1~73-3も良好な形状を有するものであった。

【0062】(実施例17)この実施例は上述した実施例16の変形であって、図14に示すように第1~第3のポリシリコン配線73-1~73-3を形成した後、酸素雰囲気中で30分間1000°C の温度で酸化を行って膜厚が300Å の熱酸化膜75-1~75-3を形成した点以外は上述した実施例16と全

く同様に処理した。本例においても、図14に示すように、ポリシリコン配線73-1~73-3間はオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-1~74-3によって完全に埋め込まれ、これらのオゾン-TEOS CVD NSG 膜の内部にはボイドも発生しておらず、このためポリシリコン配線の良好な形状となった。

【0063】(比較例6)この比較例6においては、上述した実施例16において、第1~第3のオゾン-TEOS CVD NSG 膜を形成する以前に下地処理を行わないものであり、その他の条件は実施例16と全く同様とした。図15に示すようにオゾン-TEOS CVD NSG 膜には多くのボイド76が形成されており、また図面では表現されていないが、第2および第3のポリシリコン配線731-2、73-3の形状も幾分乱れたものであった。

【0064】(比較例7)この比較例7は上述した実施例17と対比すべきものであり、ポリシリコン配線の上に形成した熱酸化膜の表面を下地処理することなくオゾン-TEOS CVD NSG 膜を成膜したものであり、その他の条件は上述した実施例17と同一である。この比較例7においては、図16に示すようにオゾン-TEOS CVD NSG 膜74-1~74-3には多くのボイド76が形成され、またポリシリコン配線73-2、73-3の形状も乱れたものであった。

【0065】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。特に、絶縁膜を形成するための有機ケイ素化合物や下地処理を行うための有機化合物は上述した実施例に示されたものだけに限定されるものではなく、それぞれ上述した種々の有機ケイ素化合物および有機化合物を用いることもできる。さらに、下地の材質に関しても上述した実施例に記載された材質にのみ限定されるものではなく、通常の半導体装置において用いられている材質は勿論のこと種々の下地材質に適用することができる。また、化学気相成長の方法も上述した実施例にのみ限定されるものではなく、種々の方法を採用することができる。

【0066】

【発明の効果】上述したように、本発明による半導体装置の製造方法においては、化学気相成長法によって絶縁膜を形成する前に、下地表面を有機物処理するといったきわめて簡単な処理によって高アスペクト比の段差への埋め込み性や平坦性が良く、内部にボイドもなく、しかも水分の含有量も少ない良質の絶縁膜を形成することができる。また、このようにして形成された絶縁膜は耐湿性も優れたものとなるとともに後処理においてクラックが発生する恐れがなく、素子特性を改善することができる。さらに、下地処理は簡単に行うことができるので、スループットを改善することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による半導体装置の製造方法において、オゾン-有機シランCVD 膜を形成する化学気相成長装置の構成を示す線図である。

【図2】図2は、本発明による半導体装置の製造方法の第1の実施例によって形成した半導体装置を示す断面図である。

【図3】図3は、第1の比較例によって形成した半導体装置を示す断面図である。

【図4】図4は、本発明による第2の実施例によって形成した半導体装置を示す断面図である。

【図5】図5は、第2の比較例によって形成した半導体装置を示す断面図である。

【図6】図6は、エタノール処理を蒸気暴露処理で行う装置の構成を示す線図である。

【図7】図7は本発明による実施例11における工程を示す断面図である。

【図8】図8は本発明による実施例11において製造したサイドウォールを示す断面図である。

【図9】図9は比較例4において製造したサイドウォールを示す断面図である。

【図10】図10は本発明による実施例13において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

【図11】図11は比較例5において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

【図12】図12は本発明による実施例15において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

【図13】図13は本発明による実施例16において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

【図14】図14は本発明による実施例17において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

【図15】図15は比較例6において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

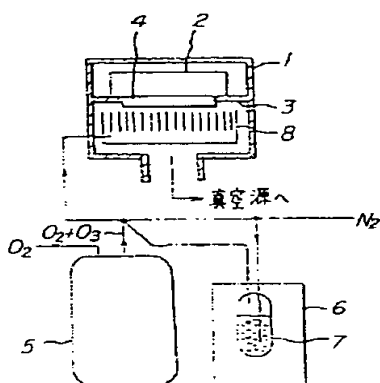
【図16】図16は比較例7において製造した半導体装置の一部分を示す断面図である。

【符号の説明】

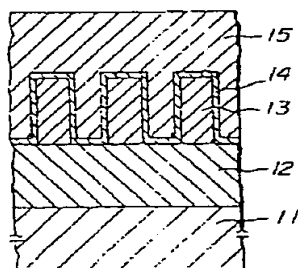
- 1 反応チャンバ
- 2 ヒータ
- 3 サセプタ
- 4 シリコンウエハ

- 5 オゾン発生装置
- 6 恒温槽
- 7 ガスバブラ
- 8 ディスパージョンヘッド
- 11 シリコン基板
- 12 BPSG膜
- 13 アルミ配線
- 14 プラズマ-TEOS CVD NSG膜
- 15 オゾン-TEOS CVD NSG膜
- 21 シリコン基板
- 22 プラズマ-TEOS CVD NSG膜
- 23 アルミ配線
- 24 TiN膜
- 25 オゾン-TEOS CVD NSG膜
- 31 石英容器
- 32 エタノール導入パイプ
- 33 ヒータ
- 34 冷却コイル
- 35 廃液パイプ
- 36 排気用パイプ
- 41 シリコン基板
- 42 ゲート酸化膜
- 43 ート電極
- 44 サイドウォール膜
- 45 サイドウォール
- 51 シリコン基板
- 52 熱酸化膜
- 53 ポリシリコン
- 54 熱酸化膜
- 55 オゾン-TEOS CVD NSG膜
- 71 シリコン基板
- 72 熱酸化膜
- 73-1~73-3 ポリシリコン配線
- 74-1~74-3 オゾン-TEOS CVD NSG膜
- 75-1~75-3 熱酸化膜

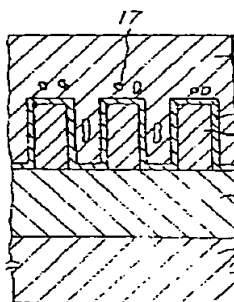
【図1】



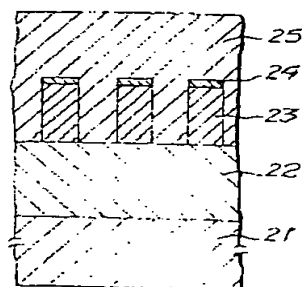
【図2】



【図3】

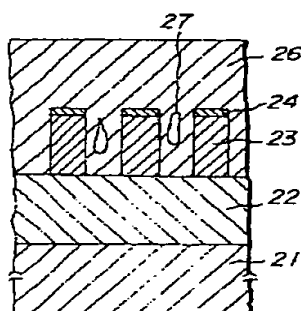


【図4】

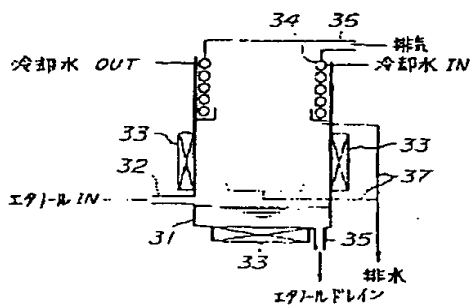




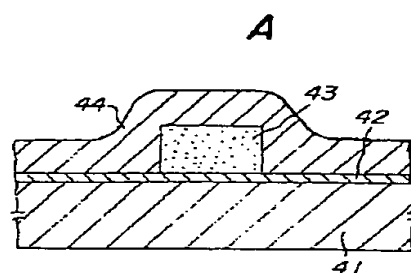
【図 5】



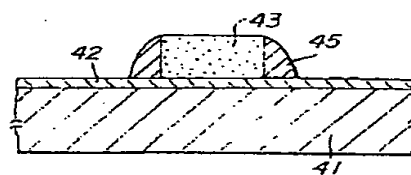
【図 6】



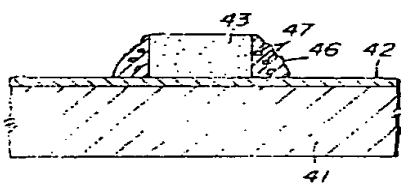
【図 7】



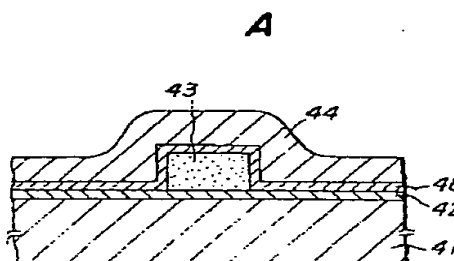
B



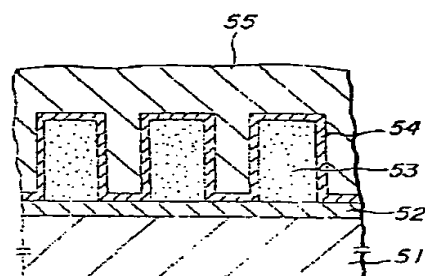
【図 8】



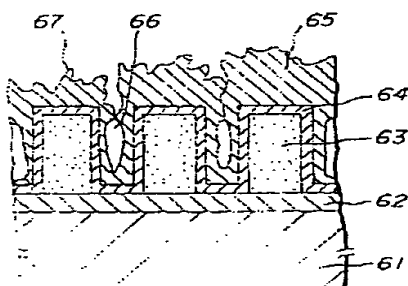
【図 9】



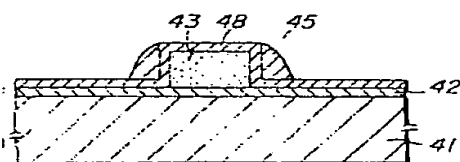
【図 10】



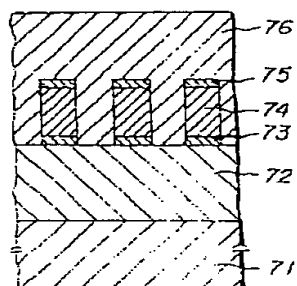
【図 11】



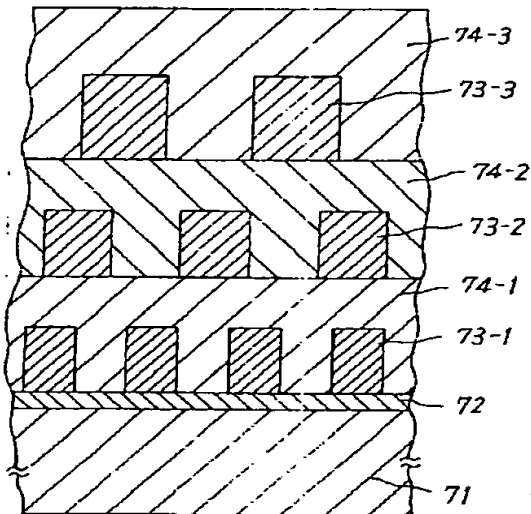
B



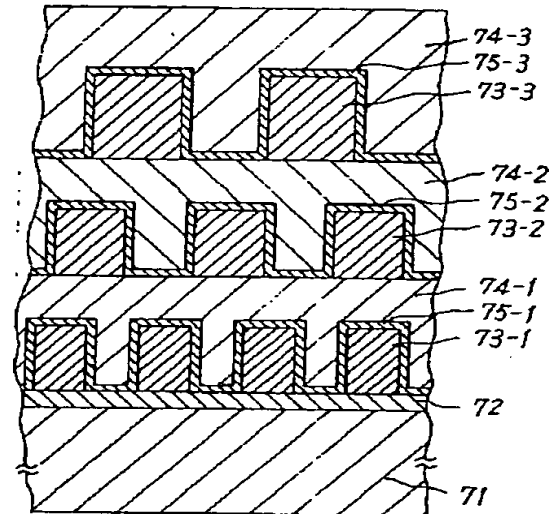
【図 12】



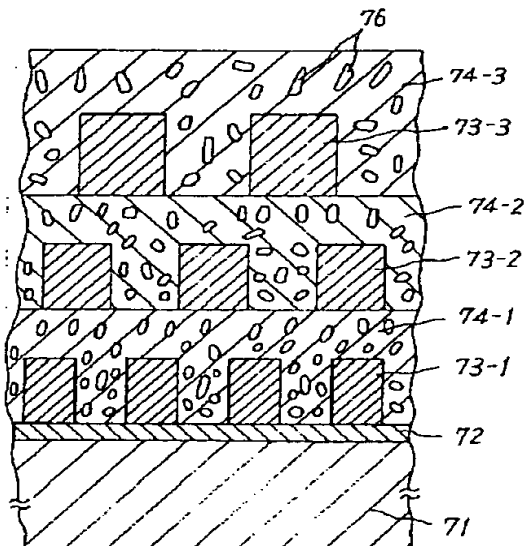
【図 1 3】



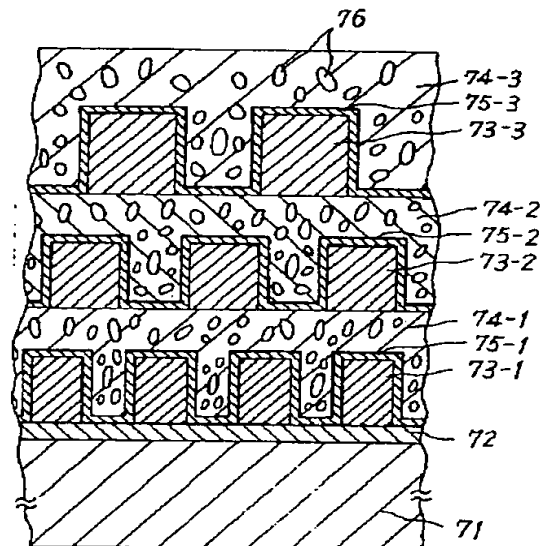
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平 4 - 3 2 9 3 9 7

(32) 優先日 平 4 ( 1 9 9 2 ) 1 2 月 9 日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(31) 優先権主張番号 特願平 5 - 5 1 4 7

(32) 優先日 平 5 ( 1 9 9 3 ) 1 月 1 4 日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(72) 発明者 太田 与洋

千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内

(72) 発明者 山本 浩

千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製  
鉄株式会社技術研究本部内